

Das Öl ist leicht löslich in Chloroform, Äthanol oder Benzol, ziemlich in Äther oder Wasser und schwer in Petroläther. Es löst sich sofort in gesättigter Sodalösung unter CO_2 -Entwicklung. In wässriger Lösung gibt es mit wässrigem FeCl_3 keine Färbung; reduziert KMnO_4 bei 20° stark; Brom in Chloroform wird nicht entfärbt.

Die Mikroanalysen wurden teils im mikroanalytischen Laboratorium der *CIBA Aktiengesellschaft* (Leitung Dr. H. Gysel) (C.), teils in dem unsrigen (Leitung E. Thommen) (O.A.B.) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Einige in der Literatur noch unbekannte Eigenschaften des C-Acetyl-acetessigsäure-äthylesters (Diacetessigesters) (IV) wurden untersucht und mit denjenigen der Substanz „B“ (der die Formel I oder II zukommen dürfte) verglichen.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

66. Komplexone XXII. Die Kinetik der Komplexbildung: Der Austausch des Y^{-4} zwischen Cd^{+2} und Cu^{+2}

von H. Ackermann und G. Schwarzenbach.

(23. I. 52.)

In den bisherigen Artikeln dieser Serie haben wir ein umfangreiches Material über die thermodynamische Stabilität von Chelatkomplexen gesammelt. Nun soll auch über die Geschwindigkeit der Bildung und des Zerfalls dieser Assoziate berichtet werden.

A. Allgemeines.

Es ist allgemein bekannt, dass es eine grosse Anzahl langsam verlaufender Komplexvorgänge gibt. Besonders die Komplexe, die in der klassischen Komplexchemie die Hauptrolle spielen, diejenigen von Cr^{III} , Co^{III} und einiger Platinmetalle, bilden sich gewöhnlich langsam und zerfallen auch langsam, ähnlich wie organische Verbindungen. Dieser Umstand verleiht ihnen eine scheinbar grosse Stabilität, was für deren präparative Herstellung vorteilhaft ist. Solche Komplexe sind deshalb treffend „robuste“ Komplexe genannt worden, und es ist heute allgemein üblich anzunehmen, dass dieselben durch Elektronenpaarbindungen zusammengehalten werden (daher auch die Bezeichnung „covalente“ oder „Durchdringungskomplexe“).

Der grössere Teil der Komplexvorgänge verläuft hingegen sehr rasch. Die dabei entstehenden Assoziate kann man deshalb „Gleichgewichtskomplexe“ nennen¹⁾. Vielfach herrscht die Auffassung, dass

¹⁾ G. Schwarzenbach, *Angew. Ch.* **62**, 218 (1950).

diese vornehmlich durch elektrostatische Kräfte zwischen dem Zentralatom und den Liganden zusammengehalten werden (daher die Bezeichnung „ionische“ Komplexe. Verwendet wird auch der Ausdruck: „normale Komplexe“).

Auch wenn man die Komplexone als Liganden verwendet, kann man die beiden erwähnten Gruppen unterscheiden. So sind z. B. die Komplexe CrY^{-1} und CoY^{-2} der Äthylendiamin-tetraessigsäure (= H_4Y) robust, die Assoziate MY^{-2} zweiwertiger Kationen hingegen Gleichgewichtskomplexe. Zu den sich rasch bildenden Komplexen gehört auch das Teilchen FeY^{-} des dreiwertigen Eisens. Der Chrom(III)³⁾- und der Eisen(III)-Komplex⁴⁾ haben fast dieselbe Stabilitätskonstante, der Unterschied in der Bildungsgeschwindigkeit ist aber sehr auffallend. Während beim Eisen die Reaktion so rasch verläuft, dass man Fe^{+3} mit Komplexon genau so titrieren kann wie eine Säure mit einer Base⁵⁾, benötigt die Bildung von Cr^{-} in der Kälte Stunden und Tage⁶⁾.

Bei unseren bisherigen Studien haben wir aber schon längst bemerkt, dass der Unterschied zwischen robusten und Gleichgewichtskomplexen nicht prinzipieller Art sein kann. Wenn man genauer beobachtet, erkennt man, dass sich auch die Gleichgewichtskomplexe keineswegs momentan bilden. So kann man etwa bei der erwähnten komplexometrischen Titration des Eisens kurz vor dem Endpunkt ein Schleppen der Reaktion beobachten. Ähnliches gilt für die Titration zweiwertiger Kationen, insbesondere für Nickel in ammoniakalischer Lösung. Dass der Zerfall der Nitrilo-triacetat-Komplexe von Cd, Zn und Pb nicht momentan erfolgt, ist von *Koryta & Kössler*⁷⁾ gezeigt worden, indem sie nachwiesen, dass das Gleichgewicht in der Diffusionsschicht des reduzierenden Quecksilbertropfens bei der Polarographie nicht eingestellt ist.

Ausgesprochen langsam sind meistens die Austauschreaktionen, bei denen der polyfunktionelle Ligand Y^{-4} von einem ersten auf ein zweites Kation übertritt, z. B. von M' , das einen weniger stabilen Komplex bildet, auf M , dessen Komplex die grössere Bildungskonstante hat:



Sind M und M' identisch, so kann man den Vorgang mit radioaktiv indizierten Isotopen verfolgen, und es liegen bereits einige Angaben

¹⁾ *G. Schwarzenbach & W. Biedermann*, *Helv.* **31**, 464 (1948).

²⁾ *G. Schwarzenbach*, *Helv.* **32**, 938 (1949).

³⁾ Nach unveröffentlichten Messungen von *G. Sandera*.

⁴⁾ *G. Schwarzenbach & J. Heller*, *Helv.* **34**, 576 (1951).

⁵⁾ S. Prospekt der *Firma Siegfried AG.* über „Komplexonmethoden“.

⁶⁾ Interessant ist die Tatsache, dass diese Reaktion durch Chrom(II)-Salze katalytisch beschleunigt wird. Siehe über eine analoge Katalyse bei *Hunt & Taube*, *J. Chem. Phys.* **19**, 602 (1951).

⁷⁾ *J. Koryta & I. Kössler*, *Coll. tr. chim. Tchéc.* **15**, 241 (1950).

über die Geschwindigkeit solcher Prozesse vor¹⁾. Die Beobachtung der Langsamkeit solcher Austauschreaktionen beschränkt sich keineswegs auf das Komplexengebiet. Langsam ist z. B. auch der Austausch des Anions der Oxychinolinsulfosäure zwischen Al^{+3} und Fe^{+3} ²⁾.

Eine erste orientierende Untersuchung von Austauschgeschwindigkeiten nach (I) hat gezeigt, dass diese mit der Bildungskonstanten von $\text{M}'\text{Y}$ zusammenhängt. Das Kupferion als M setzt sich z. B. mit dem Calciumkomplex CaY^{-2} ($\log K_{\text{CaY}} = 10,6$) ³⁾ viel rascher um als mit dem Mangankomplex ($\log K_{\text{MnY}} = 13,5$) ⁴⁾ und mit diesem rascher als mit dem Zinkkomplex ($\log K_{\text{ZnY}} = 16,1$) ⁴⁾. Das deutet darauf hin, dass die Reaktion wenigstens teilweise über die Dissoziationsprodukte von $\text{M}'\text{Y}$ führen könnte. Eine Aufklärung des Mechanismus der Reaktion zeigt, dass dem in der Tat so ist. Das soll in diesem Artikel an Hand der Reaktion zwischen Cu^{+2} und CdY^{-2} dargelegt werden.

B. Messtechnik.

Die Konzentration der freien (genauer: nicht an Y gebundenen) Kupferionen lässt sich in Gegenwart von CuY^{-2} , CdY^{-2} und Cd^{+2} polarographisch mit einer Genauigkeit von 1–2% bestimmen. Das geht aus Fig. 1 hervor, welche zeigt, wie sich das Polarogramm einer Kupfer(II)-Lösung bei Zusatz von Äthylendiamin-tetraacetat verändert. Man sieht, dass die beiden Teilchen Cu^{+2} und CuY^{-2} unabhängig voneinander reduziert werden und zwei weit auseinanderliegende Wellen erzeugen.

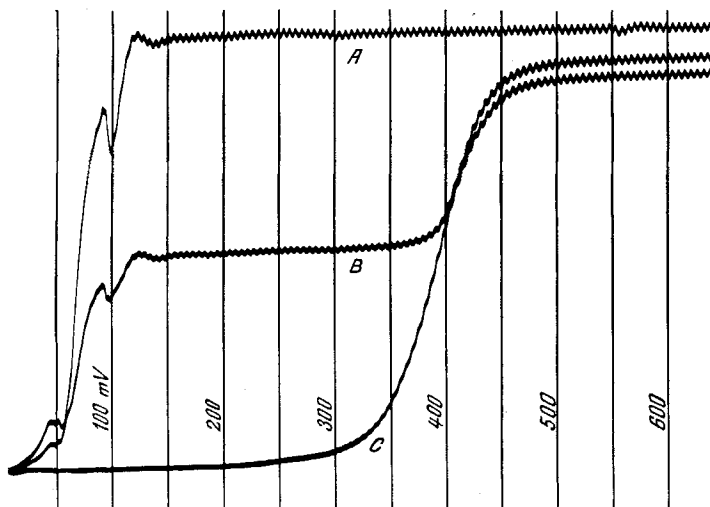


Fig. 1.

Polarographische Welle des Kupfers. A: ohne Komplexon, B: mit einem 50-proz. und C: mit einem 100-proz. Komplexonzusatz. Potentiale gegen n. Calomel-El.

¹⁾ F. A. Long, S. S. Jones & M. Burke, Chem. Abstr. **45**, 4166 (1951).

²⁾ J. Molland, Ask. nork. vidensk. Akad. Oslo I, Math. naturvidenk. Kl. **6**, 3 (1941).

³⁾ G. Schwarzenbach & H. Ackermann, Helv. **31**, 1029 (1948).

⁴⁾ G. Schwarzenbach & E. Freitag, Helv. **34**, 1503 (1951).

Fig. 1 zeigt auch, dass es möglich ist, Kupfer amperometrisch zu titrieren, indem man den Diffusionsstrom bei einer Spannung, die zwischen den beiden Wellen liegt, als Funktion der als Masslösung zugegebenen Menge Komplexon aufträgt. Man erhält dabei Kurven vom Typus der Fig. 2, aus welchen der Äquivalentspunkt mit grosser Genauigkeit ermittelt werden kann. Viele andere Kationen, wie z. B. Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Fe^{+3} und Bi^{+3} lassen sich derart mit Komplexon sehr exakt amperometrisch titrieren, was auch schon von anderer Seite festgestellt worden ist¹⁾.

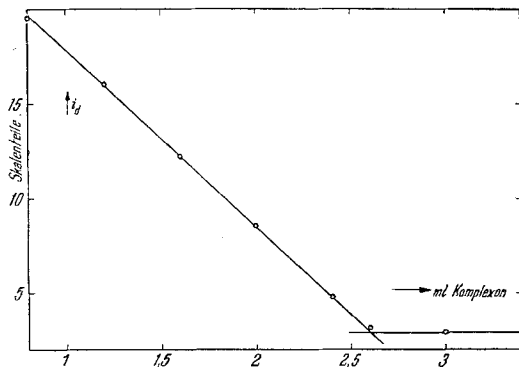


Fig. 2.

Amperometrische Titration des Kupfers mit $\{Na_2H_2Y\}$ als Masslösung. i_d = Diffusionsstrom bei $-0,25$ Volt gegen n. Calomel-Elektrode in Acetatpuffer.

Für unsere kinetischen Messungen wurde das konstant bleibende Potential von etwa $-0,25$ Volt zwischen Anode und Tropfkathode gelegt und der Diffusionsstrom i , der proportional der Konzentration der freien Kupferionen ist, zeitlich verfolgt. Das Galvanometer eines *Heyrovski*-Polarographen diente dabei zur Messung von i , und dessen langsam rotierende Trommel mit dem aufgespannten lichtempfindlichen Papier war der Zeitmesser. So entstanden automatisch aufgetragene Konzentrations-Zeit-Diagramme, von denen eines in Fig. 3 wiedergegeben ist. Diese Methode erwies sich immer dann als anwendbar, wenn die Reaktion für einen etwa 90-proz. Ablauf mindestens 1 Min. benötigt, also selbst bei recht raschen Vorgängen. Erst bei noch schneller verlaufenden Prozessen macht sich die Trägheit des Galvanometers und die Tropfzeit des Quecksilbers störend bemerkbar. Natürlich ist es günstig, wenn der Diffusionsstrom nach dem Zeitgesetz einer Reaktion erster Ordnung abklingt, was durch geeignete Wahl der Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer erreicht werden konnte.

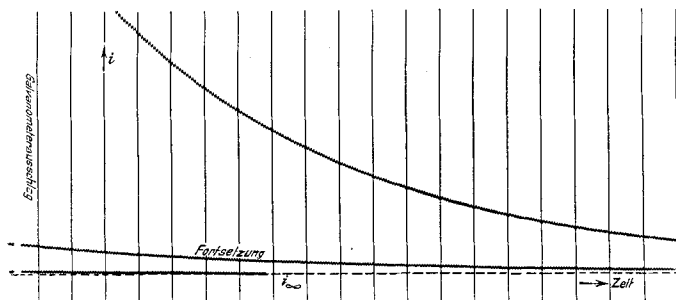


Fig. 3.

Automatisch aufgenommenes Strom-Zeit-Diagramm. Zeiteinheit = 43,8 Sek.

¹⁾ R. Pribil & B. Matyska, Chem. Listy. **44**, 305 (1950); Coll. Czech. **16**, 139 (1951).

Spezielles: Als Reaktionsgefäss diente ein weites Reagensglas ($\varnothing = 6$ cm). Vor-erst wurde die gepufferte Lösung (98 cm³), die zunächst neben dem Trägerelektrolyt NaNO₃ lediglich den Komplex M'Y und überschüssiges M' enthielt, eingefüllt, und im Thermostateubad (Eiswasser) mit reinem Stickstoff entlüftet. In die Lösung tauchte neben der Tropfkathode ein zweites Reagensglas, welches die grosse Quecksilberanode, überschichtet mit dem Trägerelektrolyt, enthielt. Dieses innere Rohr besass einen mit einer feinporigen Porzellanfritte abgeschlossenen Ansatz, durch welche die Reaktionslösung und die Anodenflüssigkeit miteinander im Kontakt standen. Nach vollständiger Entlüftung der Lösung und nach erfolgtem Temperatúrausgleich wurde die Lösung des Metallsalzes von M zugefügt (2 cm³), nochmals durchmischt und dann der Stickstoff abgestellt. Nun wurde die automatische Registrierung des Strom-Zeit-Diagramms in Gang gebracht. Jede Erschütterung und Rührung der Lösung muss während der Aufnahme vermieden werden.

Die Reaktionslösung hatte gewöhnlich folgende anfängliche Zusammensetzung: [Na₂CdY] = 5 bis 15 · 10⁻³, [CdCl₂] = 5 bis 15 · 10⁻³, [CuCl₂] = 2 · 10⁻⁴, [NaAc] = 9 · 10⁻², [HAc] = 1 bis 30 · 10⁻² und als Trägerelektrolyt zur Erreichung der ionalen Stärke $\mu = 1$: [NaNO₃] = 1 - {3([Na₂CdY] + [CdCl₂] + [CuCl₂]) + [NaAc]}. Die Temperatur lag zwischen 0 und 0,2°.

C. Die Reaktionsordnung.

a) Die Abhängigkeit von [Cu]. Enthält die Reaktionsmischung die Ionen M' und M'Y in genügendem Überschuss, so dass deren Konzentrationen sich während des Prozesses nicht merklich ändern, so verläuft dieser nach dem Zeitgesetz erster Ordnung:

$$\frac{d(i - i_{\infty})}{dt} = -k_t \cdot (i - i_{\infty}). \quad (1)$$

Das zeigt die Fig. 4, wo der Logarithmus der Differenz ($i - i_{\infty}$) gegen die Zeit aufgetragen worden ist. Dabei bedeutet i den Diffusionsstrom zur Zeit t und i_{∞} den Grenzstrom, der sich nach langem Warten schliesslich einstellt (s. Fig. 3). Die Differenz ($i - i_{\infty}$) ist also proportional der Differenz $[Cu] - [Cu]_g$, der Kupferkonzentration zur Zeit t und der Gleichgewichtskonzentration $[Cu]_g$, die sich schliesslich einstellt, wenn die Reaktion den Gleichgewichtszustand erreicht hat.

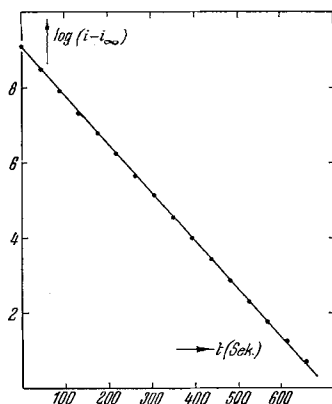
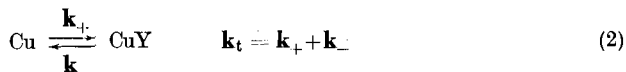


Fig. 4.

Man kann nun zeigen¹⁾, dass die derart gewonnene Konstante k_t die Bedeutung der Summe der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung für die Hin- und Rückreaktion hat:



und:

$$\frac{d[\text{Cu}]}{dt} = -k_+ \cdot [\text{Cu}] + k_- \cdot [\text{CuY}] \quad (3)$$

(unter der Bedingung: $[\text{CdY}] = \text{const.}$, $[\text{Cd}] = \text{const.}$, $[\text{H}] = \text{const.}$).

Nun sind aber k_+ und k_- durch die Gleichgewichtskonstante miteinander verknüpft, denn im Gleichgewichtszustand haben wir:

$$\frac{d[\text{Cu}]}{dt} = 0, \text{ also: } k_+ \cdot [\text{Cu}]_g = k_- \cdot [\text{CuY}]_g \quad (4)$$

und: $k_-/k_+ = [\text{Cu}]_g/[\text{CuY}]_g$.

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (I) beträgt aber²⁾:

$$K_I = \frac{[\text{CuY}] \cdot [\text{Cd}]}{[\text{CdY}] \cdot [\text{Cu}]} = \frac{K_{\text{CuY}}}{K_{\text{CdY}}} = \sim 100, \quad (5)$$

wobei K_{CuY} und K_{CdY} die Bildungskonstanten der Komplexe CuY^{-2} und CdY^{-2} bedeuten. Für das gesuchte Konzentrationsverhältnis erhalten wir also:

$$[\text{Cu}]_g/[\text{CuY}]_g = \frac{K_{\text{CdY}} \cdot [\text{Cd}]}{K_{\text{CuY}} \cdot [\text{CdY}]} = \alpha. \quad (6)$$

Eine Kombination von (2), (4) und (6) liefert schliesslich:

$$k_+ = k_t/(1 + \alpha). \quad (7)$$

Da α nur zwischen 0,01 und 0,03 beträgt, so ist k_+ nur um wenige Prozente kleiner als k_t . Die Korrektur wurde aber trotzdem stets durchgeführt.

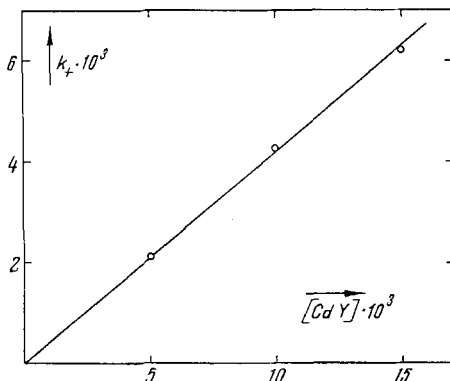


Fig. 5.

Die Geschwindigkeitskonstante k_+ als Funktion von $[\text{CdY}]$.

¹⁾ S. z. B. L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, S. 102, New York 1940.

²⁾ G. Schwarzenbach & E. Freitag, Helv. **34**, 1503 (1951).

b) Die Abhängigkeit von $[CdY]$: In Fig. 5 sind drei Messungen von k_+ bei verschiedenen Konzentrationen des im Überschuss vorhandenen Komplexes CdY^{-2} eingetragen. Die drei Punkte liegen auf einer Geraden, entsprechend einem konstanten Verhältnis von $k_+/[CdY]$. An Stelle von (3) können wir deshalb schreiben, wenn wir nur die Hinreaktion betrachten:

$$d[Cu]/dt = -k_0 \cdot [Cu] \cdot [CdY], \quad (8)$$

wobei: $k_0 \cdot [CdY] = k_+$. Gleichung (8) gilt natürlich nur unter der Bedingung: $[Cd] = \text{const.}$ und $[H] = \text{const.}$.

Die Reaktion zwischen Cu^{+2} und dem Komplex CdY^{-2} ist also bimolekular, wie es natürlich erscheint.

c) Die Abhängigkeit von $[H]$: Die beiden Kurven der Fig. 6 zeigen die Abhängigkeit von k_+ von der Wasserstoffionenkonzentration des verwendeten Puffers für zwei verschiedene Konzentrationen von Cd^{+2} . Die Konzentration des ebenfalls im Überschuss vorhandenen Komplexes CdY^{-2} ist bei beiden Kurven dieselbe, und wenn man k_+ durch $[CdY]$ dividiert, so erhält man k_0 als Funktion von $[H]$, die der folgenden quadratischen Gleichung entspricht:

$$k_0 = k_1 + k_2 \cdot [H] + k_3 \cdot [H]^2. \quad (9)$$

Dass diese Gleichung sehr genau erfüllt ist, ersieht man aus den durch die Messpunkte gelegten Kurven, die nach (9) berechnet worden sind. Beide Kurven liefern denselben Grenzwert für $[H] = 0$. Die Konstante k_1 ist somit von $[Cd]$ unabhängig.

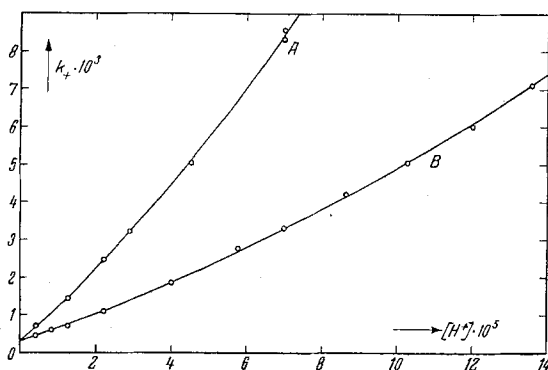


Fig. 6.

Die Geschwindigkeitskonstante k_+ als Funktion der Wasserstoffionenkonzentration bei $[CdY] = 5,0 \cdot 10^{-3}$. A: bei $[Cd] = 5,0 \cdot 10^{-3}$; B: bei $[Cd] = 15,0 \cdot 10^{-3}$.

d) Die Abhängigkeit von $[Cd]$: Trägt man schliesslich die Geschwindigkeitskonstante k_+ gegen den reziproken Wert der Konzentration der überschüssig anwesenden freien Cadmiumionen auf, so entsteht Fig. 7. Es handelt sich um eine Gerade mit der Gleichung:

$$k_0 = k' + k'' \frac{1}{[Cd]}, \quad (10)$$

welche die Ordinate ($1/[Cd] = 0$) bei $k_+ = k' \cdot [CdY]$ schneidet. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass k' nicht mit k_1 der Gleichung (9) übereinstimmt, sondern unzweifelhaft grösser ist als diese (beachte die Eintragungen im Diagramm 7).

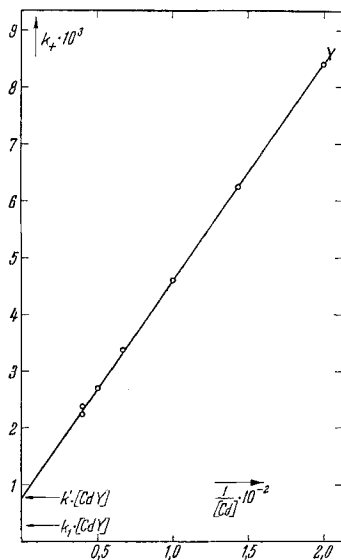


Fig. 7.

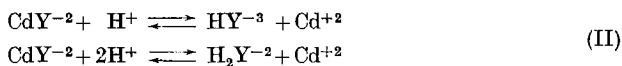
Die Geschwindigkeitskonstante k_+ als Funktion der Konzentration $[Cd]$ bei $[CdY] = \text{const.} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ und $[H] = \text{const.} = 7,0 \cdot 10^{-5}$.

D. Der Reaktionsmechanismus.

Die Interpretation der im Abschnitt C beschriebenen Befunde kann nur folgendermassen lauten:

1. Ein Teil des Austausches erfolgt durch den direkten Stoss zwischen den Teilchen Cu^{+2} und CdY^{-2} .

2. Weiter kann das Kupferion aber auch mit den in der Mischung vorhandenen Teilchen HY^{-3} und H_2Y^{-2} reagieren. Das hat die pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge. Die beiden folgenden Reaktionen (II), welche HY^{-3} und H_2Y^{-2} liefern, sind offenbar sehr rasch, so dass es sich um stets eingestellte Gleichgewichte handelt:



Wenn dem nicht so wäre, könnte die Reaktion nicht dem Zeitgesetz (3) gehorchen, welches beweist, dass nur solche Reaktionsschritte geschwindigkeitsbestimmend sind, bei denen das Kupferion direkt beteiligt ist. Wären die Hingeschwindigkeiten von (II) von Einfluss,

so müsste im Ausdruck für $d[\text{Cu}]/dt$ ein von der Kupferkonzentration unabhängiges Glied auftreten.

Natürlich sind neben HY^{-3} und H_2Y^{-2} auch die einfachen Ionen Y^{-3} anwesend. Deren Konzentration wird lediglich durch $[\text{CdY}]$ und $[\text{Cd}]$ bestimmt und ist vom pH unabhängig:

$$[\text{Y}] = \frac{1}{K_{\text{CdY}}} \cdot \frac{[\text{CdY}]}{[\text{Cd}]} = \sim 10^{-16}. \quad (11)$$

$[\text{Y}]$ ist so klein, dass selbst im Falle eines Erfolges jedes Zusammenstosses zwischen Cu^{+2} und Y^{-4} , die Anzahl der Kupferionen, die über diesen Weg verschwinden, nur etwa 10^{-9} Mol/Liter · sec. betragen kann. Das ist aber ein verschwindend kleiner Bruchteil des tatsächlich gemessenen Wertes von $d[\text{Cu}]/dt$. Dass dieses mit Hilfe der Stosszahl erhaltene Ergebnis richtig ist, geht daraus hervor, dass alle Kurven vom Typus der Fig. 6, die bei Gegenwart verschiedener Mengen Cd^{+2} aufgenommen wurden, ein und denselben Endwert für $[\text{H}] = 0$ ergeben.

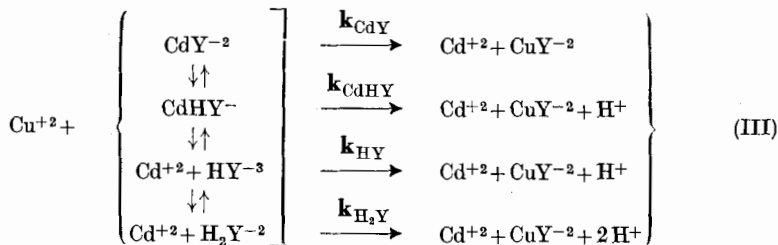
3. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Konzentration der freien Cadmiumionen, wie sie in den Fig. 6 und 7, sowie in der Gleichung (10) zum Ausdruck kommt, entsteht einfach durch Massenwirkung auf die Gleichgewichte (II). Je mehr freie Cd^{++} vorhanden sind, um so kleiner werden die Konzentrationen von HY^{-3} und H_2Y^{-2} und um so langsamer verläuft deshalb die Reaktion. Bei unendlich grosser $[\text{Cd}]$ müssen, ähnlich wie bei $[\text{H}] = 0$, die Teilchen HY^{-3} und H_2Y^{-2} verschwunden sein. Nun zeigte aber das Experiment, dass k_0 bei $1/[\text{Cd}] = 0$ (also k') deutlich grösser ist als der Grenzwert bei $[\text{H}] = 0$ (also k_1). Es muss also noch einen weiteren Reaktionsweg geben, der nicht beeinflusst wird durch die freien Cadmiumionen, wohl aber durch die Konzentration $[\text{H}]$. Es kann sich dabei nur um den Zusammenstoss zwischen Cu^{+2} und dem Hydrogenkomplex CdHY^- handeln. Das Auftreten solcher Hydrogenkomplexe haben wir bei andern Metallen als Zentralatom bereits früher beobachtet¹⁾. Es ist anzunehmen, dass diese Komplexe ganz allgemein in genügend saurer Lösung als Vorstufe zum beginnenden Komplexzerfall auftreten. Das Proton sitzt dabei an einer der Carboxylatgruppen, die frei absteht und vom Metall nicht als Ligand benützt wird. Das Anion CdHY^- ist also eine Carbonsäure, die wegen der räumlichen Nähe des positiv geladenen Zentralatoms stark acidifiziert ist, entsprechend einem pK-Wert von etwa 3²⁾:

$$\frac{[\text{CdHY}^-]}{[\text{CdY}^-] \cdot [\text{H}]} = K_{\text{CdHY}}^{\text{H}} = \sim 10^3.$$

¹⁾ G. Schwarzenbach & H. Ackermann, Helv. 31, 1029 (1948).

²⁾ S. die pK-Werte der Hydrogenkomplexe, Helv. 34, 578, 582 (1951).

4. Zusammenfassend lässt sich der Reaktionsmechanismus mit folgenden Gleichungen beschreiben:



Die mit Doppelpfeil geschriebenen Reaktionen (grosse Klammer) sind während des ganzen Prozesses im Gleichgewicht. Das Kupferion reagiert nun einzeln mit den Teilchen CdY^{-2} , CdHY^{-} , HY^{-3} und H_2Y^{-2} dieses Gleichgewichtsgemisches. Die Geschwindigkeitskonstanten dieser dimolekularen Reaktionen seien mit k_{CdY} , k_{CdHY} , k_{HY} und $k_{\text{H}_2\text{Y}}$ bezeichnet. Dann erhalten wir für die Geschwindigkeit, mit welcher das Kupferion verschwindet, den folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{Cu}]}{dt} &= k_{\text{CdY}} \cdot [\text{CdY}] \cdot [\text{Cu}] + k_{\text{CdHY}} \cdot [\text{CdHY}] \cdot [\text{Cu}] + k_{\text{HY}} \cdot [\text{HY}] \cdot [\text{Cu}] + k_{\text{H}_2\text{Y}} \cdot [\text{H}_2\text{Y}] \cdot [\text{Cu}] \\ &= [\text{CdY}] \cdot [\text{Cu}] \left\{ k_{\text{CdY}} + k_{\text{CdHY}} \cdot \frac{K_{\text{CdHY}}^{\text{H}} \cdot [\text{H}] + k_{\text{HY}} \cdot \frac{K_{\text{HY}} \cdot [\text{H}]}{K_{\text{CdY}} \cdot [\text{Cd}]} + k_{\text{H}_2\text{Y}} \cdot \frac{\bar{K}_{\text{H}_2\text{Y}} \cdot [\text{H}]^2}{K_{\text{CdY}} \cdot [\text{Cd}]} \right\} \end{aligned} \quad (12)$$

Halten wir die Konzentrationen $[\text{Cd}]$ und $[\text{H}]$ konstant, so bekommen wir die empirisch gefundene Gleichung (8). Der Klammerausdruck rechts bedeutet also die Konstante k_0 . Vergleichen wir nun (12) mit (9), so wird auch die Bedeutung der empirischen Konstanten k_1 , k_2 und k_3 klar:

$$k_1 = k_{\text{CdY}}, \quad (13)$$

$$k_2 = k_{\text{CdHY}} \cdot K_{\text{CdHY}}^{\text{H}} + \frac{k_{\text{HY}} \cdot K_{\text{HY}}}{[\text{Cd}] K_{\text{CdY}}}, \quad (14)$$

$$k_3 = \frac{1}{[\text{Cd}]} \cdot k_{\text{H}_2\text{Y}} \cdot \frac{\bar{K}_{\text{H}_2\text{Y}}}{K_{\text{CdY}}}. \quad (15)$$

Betrachten wir nun schliesslich die Abhängigkeit von der Cadmiumkonzentration, so finden wir durch einen Vergleich von (10) mit (12) folgendes:

$$k' = k_{\text{CdY}} + k_{\text{CdHY}} \cdot K_{\text{CdHY}}^{\text{H}} \cdot [\text{H}], \quad (16)$$

$$k'' = k_{\text{HY}} \cdot \frac{K_{\text{HY}}}{K_{\text{CdY}}} \cdot [\text{H}] + k_{\text{H}_2\text{Y}} \cdot \frac{\bar{K}_{\text{H}_2\text{Y}}}{K_{\text{CdY}}} \cdot [\text{H}]^2. \quad (17)$$

Die folgende Tabelle 1 enthält die gefundenen Zahlen für die empirischen Geschwindigkeitskonstanten k_1 , k_2 , k_3 , k' , k'' .

Tabelle 1.

Geschwindigkeitskonstanten für den Einsatz in die Gleichungen (9) und (10), gültig für 0° und ein Lösungsmittel der ionalen Stärke $\mu = 1$ erreicht mit $\{\text{NaNO}_3\}$.

	$k_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}$	Liter \times sec. $^{-1} \times$ Mol $^{-1}$
für [Cd] = $5,0 \cdot 10^{-3}$	}	$k_2 = 1,8 \cdot 10^{+4}$ Liter $^2 \times$ sec. $^{-1} \times$ Mol $^{-2}$
	}	$k_3 = 7,2 \cdot 10^{+7}$ Liter $^3 \times$ sec. $^{-1} \times$ Mol $^{-3}$
für [Cd] = $15,0 \cdot 10^{-3}$	}	$k_2 = 6,8 \cdot 10^{+3}$ Liter $^2 \times$ sec. $^{-1} \times$ Mol $^{-2}$
	}	$k_3 = 2,4 \cdot 10^{+7}$ Liter $^3 \times$ sec. $^{-1} \times$ Mol $^{-3}$
für [H] = $7,0 \cdot 10^{-5}$	}	$k' = 1,56 \cdot 10^{-1}$ Liter \times sec. $^{-1} \times$ Mol $^{-1}$
	}	$k'' = 7,6 \cdot 10^{-3}$ sec. $^{-1}$

Von den fundamentalen Konstanten der vier dimolekularen Reaktionen (III), kann vorläufig einzig k_{CdY} , welches identisch ist mit k_1 , exakt angegeben werden. Zur Berechnung der übrigen benötigen wir die Komplexbildungskonstante K_{CdY} und die Basizitätskonstanten K_{HY} , $K_{\text{H}_2\text{Y}}$, die wir nur für die Temperatur von 20° und bei der ionalen Stärke $\mu = 0,1$ kennen. Für eine vorläufige Berechnung, die uns wenigstens die richtige Grössenordnung der Geschwindigkeitskonstanten von (III) liefert, haben wir folgende abgerundeten Werte für diese Gleichgewichtskonstanten verwendet: $K_{\text{CdY}} = 10^{16}$, $K_{\text{H}_2\text{Y}} = 10^6$, $K_{\text{HY}} = 10^{10}$, $K_{\text{CdHY}} = 10^3$. Damit erhielten wir die Daten der Tabelle 2.

Tabelle 2.

Geschwindigkeitskonstanten in Liter Mol $^{-1}$ sec. $^{-1}$.

$\text{Cu}^{+2} + \text{CdY}^{-2} \longrightarrow \text{Cd}^{+2} + \text{CuY}^{-2}$:	$k_{\text{CdY}} = 5,6 \cdot 10^{-2}$
$\text{Cu}^{+2} + \text{CdHY}^{-} \longrightarrow \text{Cd}^{+2} + \text{CuY}^{-2} + \text{H}^{+}$:	$k_{\text{CdHY}} = 1,4$
$\text{Cu}^{+2} + \text{HY}^{-3} \longrightarrow \text{H}^{+} + \text{CuY}^{-2}$:	$k_{\text{HY}} = 8,4 \cdot 10^7$
$\text{Cu}^{+2} + \text{H}_2\text{Y}^{-2} \longrightarrow 2\text{H}^{+} + \text{CuY}^{-2}$:	$k_{\text{H}_2\text{Y}} = 3,6 \cdot 10^5$

Diese Zahlen zeigen, dass die Komplexbildung des Kupferions mit Äthylendiamin-tetraacetat HY^{-3} eine ausserordentlich rasche Reaktion ist. Immerhin ist auch k_{HY} noch sehr viel kleiner als die Stosszahl von der Grössenordnung von etwa 10^{12} . Noch rascher als HY^{-3} muss natürlich das einfache Ion Y^{-4} mit dem Kupferion reagieren. Durch die Beladung mit Protonen sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit (vergleiche $k_{\text{H}_2\text{Y}}$ mit k_{HY}), was verständlich ist, da dadurch sowohl der Ladungsgegensatz der Reaktionspartner als auch die Zahl der Haftstellen am Komplexbildner abnimmt. Die direkte Austauschreaktion (k_{CdY}) ist etwa so rasch wie die Verseifung eines Carbonsäureesters mit Hydroxylon. Interessant ist, dass der Vorgang mit dem Hydrogenkomplex CdHY^{-} etwa 20mal rascher erfolgt als mit dem normalen Komplex CdY^{-2} .

E. Verschiedenes.

a) Der Einfluss der Acetationen: Die unter C beschriebenen Befunde wurden alle erhalten bei Gegenwart einer konstant bleibenden Acetatkonzentration: $[\text{Ac}] = 9 \cdot 10^{-2}$. In einer solchen Lösung ist das

nicht ans Komplexon gebundene Kupfer nur zu etwa 10% als freies Cu^{+2} vorhanden. Daneben haben wir etwa 43% CuAc^+ , 37% CuAc_2 , 8% CuAc_3^- und 0,5% CuAc_4^{-2} . Genauere Angaben können nicht gemacht werden, weil die in der Literatur angegebenen Gleichgewichtskonstanten für eine andere Temperatur und eine andere ionale Stärke gelten¹⁾.

Wenn wir nun die Acetatkonzentration erhöhen, so wird das Gleichgewicht natürlich zugunsten der höhern Acetatokomplexe verschoben. Die Fig. 8 veranschaulicht, wie sich dabei die Geschwindigkeit der Reaktion mit CdY^{-2} ändert, wenn zugleich, zur Konstanthaltung des pH-Wertes, die Essigsäurekonzentration erhöht wird. Es handelt sich um eine Verlangsamung der Reaktion. Da die Bildungskonstanten der Acetatokomplexe für die gewählte Temperatur und ionale Stärke aber nicht genau bekannt sind, kann man die Kurve der Fig. 8 nicht quantitativ auswerten und die Geschwindigkeiten ausrechnen, mit der das Ion CdY^{-2} mit den individuellen Kupferteilchen reagiert. Man kann nur sagen, dass die Acetatokomplexe etwas langsamer reagieren als das freie Kupferion selbst, also der Aquokomplex, was nicht verwunderlich ist.

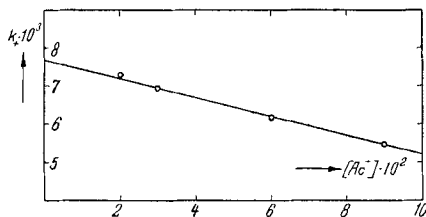


Fig. 8.

Die Geschwindigkeitskonstante k_+ als Funktion der Acetatkonzentration bei $[\text{H}] = \text{const.} = 11,5 \cdot 10^{-3}$; $[\text{CdY}] = \text{const.} = 5 \cdot 10^{-3}$ und $[\text{Cd}] = \text{const.} = 15,0 \cdot 10^{-3}$.

Übrigens beweist der in Fig. 8 dargestellte Befund erneut, dass die Hinreaktionen (II) nicht geschwindigkeitsbestimmend sein können. Wenn sie das wären, so müsste die Reaktion mit zunehmender Acetatkonzentration schneller werden, da diese dann allgemein basenkatalysiert wäre.

b) Der Einfluss der ionalen Stärke: Einige wenige Messungen wurden auch in 0,1-n. NaNO_3 statt in n. NaNO_3 durchgeführt und dabei eine um 10 bis 20% raschere Reaktion gefunden. Eine Zunahme der Geschwindigkeit ist natürlich zu erwarten, da es sich um eine Reaktion zwischen entgegengesetzt geladenen Teilchen handelt. Dass der Unterschied so gering ist, rührt davon her, dass das Kupfer ja zu einem erheblichen Prozentsatz in Form von Acetatokomplexen vorliegt, die die Ladung von nur +1 oder von 0 haben.

¹⁾ *Sture Fronaens*, „Komplexsystem hos Kopper“, Dissertation Lund 1948 und Scand. chim. Acta 5, 859 (1951).

Zudem nimmt die Acetatokomplexbildung mit abnehmender ionaler Stärke noch zu, was der erwarteten Geschwindigkeitserhöhung entgegenwirkt.

Herr Prof. *Guyer* (ETH.) hat uns zuvorkommenderweise für diese Arbeit seinen Polarographen zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm unseren besten Dank aussprechen möchten. Weiter möchten wir der *Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie* für ein Stipendium an den einen von uns (*H. A.*) danken, ohne welches die Durchführung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

SUMMARY.

The mechanism of the reaction between cupric ion and the cadmium complex of ethylenediamine tetraacetic acid ($= H_4Y$) has been studied. The reaction proceeds simultaneously via four different reaction paths brought about through the collision of the cation Cu^{+2} with the anions CdY^{-2} , $CdHY^{-}$, HY^{-3} , H_2Y^{-2} which are in permanent equilibrium with each other. The rate constants of these four bimolecular reactions have been evaluated and discussed.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

67. Zur Kenntnis der Triterpene.

169. Mitteilung¹⁾.

Über die Herstellung von Trisnor-acetoxy-lanostandion-säuremethylester aus „Isocholesterin“-acetat

von **W. Voser, O. Jeger** und **L. Ruzicka**.

(25. I. 52.)

Bereits vor mehreren Monaten haben wir gezeigt, dass das leicht zugängliche, in der Literatur unter dem Trivialnamen „Isocholesterin“ bekannte Gemisch von Lanostadienol (I)²⁾, Lanostenol (II), Agnosterin (III) und Dihydro-agnosterin (IV) für die Herstellung einer einheitlichen Abbausäure mit 27 C-Atomen sehr gut brauchbar ist³⁾. Dieser vereinfachte Abbau erleichterte die Aufklärung der langen Seitenkette der Verbindungen I—IV. Zu diesem Zwecke hatten wir zuerst die Hydroxylgruppe im „Isocholesterin“ entfernt, ein Gemisch der Kohlenwasserstoffe IX—XII erhalten und aus diesem eine einheitliche C_{27} -Abbausäure bereitet.

¹⁾ 168. Mitt. Helv. **35**, 181 (1952).

²⁾ Für das Lanostadienol stehen 3 Konstitutionsformeln zur Diskussion, die sich lediglich in der Haftstelle der Isooctyliden-Seitenkette im Ring D (C-Atome 15, 16 und 17) unterscheiden. Zur Erläuterung der in dieser und der nachfolgenden Arbeit beschriebenen Reaktionen benützen wir die Variante I.

³⁾ Helv. **34**, 1585 (1951).